

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-108534
(P2000-108534A)

(43) 公開日 平成12年4月18日 (2000.4.18)

(51) Int.Cl.⁷
B 4 1 N 1/08

識別記号

F I
B 4 1 N 1/08

タームド* (参考)
2 H 1 1 4

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-280031

(22) 出願日 平成10年10月1日 (1998.10.1)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 澤田 宏和

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 榎 博和

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

Fターム (参考) 2H114 AA04 AA14 DA04 DA15 DA64
EA01 EA04

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用支持体

(57) 【要約】

【課題】 電気化学的粗面化処理により効率良く得られ、またその時の電解条件によらず常に均一なビットが形成され、印刷性能に優れた平版印刷版用支持体を提供する。

【解決手段】 Fe: 0.05~0.5wt%、Si: 0.03~0.15wt%、Cu: 0.006~0.03wt%、Ti: 0.010~0.040wt%を含有し、かつ表面から深さ2μmまでの表層部のCu濃度が前記表層部よりも深い領域のCu濃度に比べて20ppm以上高いアルミニウム合金板からなることを特徴とする平版印刷版用支持体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe:0.05~0.5wt%、Si:0.03~0.15wt%、Cu:0.006~0.03wt%、Ti:0.010~0.040wt%を含有し、かつ表面から深さ2μmまでの表層部のCu濃度が前記表層部よりも深い領域のCu濃度に比べて20ppm以上高いアルミニウム合金板からなることを特徴とする平版印刷版用支持体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷版用支持体に関し、特に電気化学的粗面化処理により効率よく均一な電解粗面化ビットが形成され、印刷性能に優れた平版印刷版用支持体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、平版印刷版用支持体としてアルミニウム合金板が用いられている。そして、このアルミニウム合金板は、感光層との密着性及び非画像部の保水性を付与するために粗面化処理が施される。粗面化方法としては、従来から、ボールグレインやブラシグレイン等の機械的粗面化法、塩酸や硝酸等を主体とする電解液を用いてアルミニウム合金板の表面を電解研磨する電気化学的粗面化法、酸溶液によりアルミニウム合金板の表面をエッチングする化学的粗面化法等が知られているが、近年では、電気化学的粗面化法により得られた粗面はビット（凹凸）が均質で、印刷性能に優れることから、この電気化学的粗面化法と他の粗面化方法とを組合わせて粗面化することが主流になってきている。

【0003】しかしながら、この電気化学的粗面化処理においても、用いるアルミニウム合金板によっては、処理効率が低くかったり、ビットの形成状態に差が生じて均質な粗面が得られないことがある。そこで、電気化学的粗面化処理の効率の向上や粗面の均一化を目的として、アルミニウム合金組成からの検討が種々されている。例えば、特開平9-316582号公報には、Fe:0.20~0.6wt%、Si:0.03~0.1wt%、Zn:0.04~0.1wt%、Cu:0.03wt%以下含有し、かつZnとFeとの濃度比〔Zn〕／〔Fe〕が0.2以上であるアルミニウム合金板が記載されている。また、特開平9-279272号公報には、Fe:0.20~0.6wt%、Si:0.03~0.15wt%、Ti:0.005~0.05wt%、Ni:0.005~0.20wt%含有し、かつ前記元素の金属間化合物がAlの他にFe:20~30wt%、Si:0.3~0.8wt%、Ni:0.3~10wt%含有するアルミニウム合金板が記載されている。また、特開平3-177528号公報には、Si:0.03~0.30wt%、Fe:0.1~0.5wt%、Cu:0.001~0.03wt%、Ga:0.005~0.020wt%、Ni:0.001~0.03wt%、Ti:0.002~0.05wt

%含有するアルミニウム合金板が記載されている。また、アルミニウム合金板の表層部分（表面から深さ数μm程度の領域）の合金組成からも検討されており、例えば特開平10-204567号公報には、Fe:0.20~0.6wt%、Si:0.03~0.15wt%、Ti:0.005~0.05wt%含有し、かつその表面から3μmの深さまでの表層部のSi濃度は全体のSi濃度よりも0.01~0.17wt%高く、またこの表層部がSiを0.05~0.2wt%含有するアルミニウム合金板が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のようにアルミニウム合金組成を規定した場合には、目的とする効果を得るためにはZnやNi等の有効元素を多量に添加する必要があるため、また複数種の添加元素が必要となることから、コスト高を招く。また、アルミニウム合金板の表層部分のSi濃度を高めた場合には、非画像部のインキ汚れが発生し易く、画質の面で問題がある。更に、電気化学的粗面化処理においては、供給電流量等の電解条件によって、形成されるビットの大きさや形状、分布等が異なることから、実際の処理に際して最適な電解条件の厳密な制御、管理も必要である。

【0005】本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、電気化学的粗面化処理により効率良く、しかも電解条件によらず常に均一なビットが形成可能で、印刷性能に優れた平版印刷版用支持体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、本発明の、Fe:0.05~0.5wt%、Si:0.03~0.15wt%、Cu:0.006~0.03wt%、Ti:0.010~0.040wt%を含有し、かつ表面から深さ2μmまでの表層部のCu濃度が前記表層部よりも深い領域のCu濃度に比べて20ppm以上高いアルミニウム合金板からなることを特徴とする平版印刷版用支持体により達成される。本発明の平版印刷版用支持体は、用いるアルミニウム合金板が特定の合金組成を有するとともに、表層部のCu濃度がそれより深い領域のCu濃度よりも20ppm以上高いことにより、電気化学的粗面化処理におけるピッチング反応の反応起点がまばらに分散するとともに、ピッチング反応が進行を続けたとしても、表層部よりも深い領域ではCu濃度が低いためにビットの必要以上の成長が抑制されて、均一なビットが形成される。しかも、このようなビットの成長の抑制は、電解条件によらず同様に行われる。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の平版印刷版用支持体において、Feは0.05~0.5wt%が添加される。Feは支持体の強度に大きく影響を与えるため、含有量が0.05wt%未

満では、機械的強度が低く過ぎて平版印刷版として印刷機の版胴に取り付ける際に、版切れを起こしやすくなる。特に、機械的強度を重視する場合には、0.2wt%以上とすることが望ましい。一方、含有量が0.5wt%を越えると、必要以上の高強度となり、平版印刷版として印刷機の版胴に取り付ける際にフィットネス性が劣るようになり、印刷中に版切れを起こしやすくなるので望ましくない。好ましい上限は、0.4wt%である。但し、校正刷り用途に使う印刷版の場合は、これらフィットネス性や強度に関する制約は重要でなくなる。

【0008】Siは原材料であるAl地金に不可避不純物として含有されているため、原材料差によるバラツキを防ぐため、意図的に微量添加されることが多い。その際、Si含有量が多すぎると、単体Siの形で存在するSiの割合が高くなり、印刷版の非画像部でのインキ汚れが発生しやすくなることが知られている。本発明においては、Si含有量が0.15wt%を越える場合に非画像部が汚れやすくなる。一方、原材料によっては既に0.03wt%以上の含有量を持つ場合があるため、これ未満の数値は現実的でない。また、SiはAl-Fe-Si系金属化合物を形成して電解粗面を均一化する効果があり、従って含有量が0.03wt%未満では、この効果が得られない。更に、含有量として0.03wt%未満を維持するためには、高価な高純度Al地金を必要とするためこの点からも現実的でない。従って、Siの含有量は0.03~0.15wt%、好ましくは0.06~0.10wt%とする。

【0009】Tiは従来より鋳造時の結晶組織を微細にするために添加される元素であり、本発明においては、Ti含有量が0.01~0.04wt%、好ましくは0.015~0.03wt%となるように、Al-Ti合金あるいはAl-B-Ti合金の形で添加される。Ti添加量が0.04wt%を越える場合には、電気化学的粗面化処理においてビットを形成する際の表面酸化皮膜の抵抗が過小となるため、均一なビットが形成されなくなるという不具合が生じる。一方、添加量が0.01wt%未満では、鋳造組織が微細化されないために、種々の工程を経て0.1~0.5mmの厚みに仕上げた後も、粗大な鋳造組織の痕跡が残っており、外観に著しい不良を生じるという不具合がある。

【0010】Cuは本発明にとって非常に重要な元素である。電気化学的粗面化処理は、通常酸性の電解液中で交流電流を通電することで、Alの溶解反応（ピッチング）と、この溶解で生じた成分が溶解反応部に再付着するスマット付着反応とが交流のサイクルに従って交互に発生する。この繰り返しによって、Alの表面には、特定の場所に溶解反応が集中することなく、均一な凹部（ビット）を全面に設けることが出来る。しかし、Cuの量が0.006wt%（60ppm）未満では、その溶解反応時に表面酸化皮膜の抵抗が過小となるため、均一

なビットが形成されず、0.03wt%（300ppm）を越える場合には、逆に溶解反応の際の表面酸化皮膜の抵抗が過大となるため、粗大なビットが生成されやすくなる。このビット生成の均一さは、優れた印刷適性を得るために不可欠な項目である。更に、本発明においては、アルミニウム合金板の表面から深さ2μmまでの表層部のCu濃度が、それよりも深い領域のCu濃度よりも20ppm以上高いことを特徴とする。これにより、電解粗面化時に起こるピッチング反応の反応起点をまばらに分散させることが出来る一方で、ピッチング反応が進行しても、表層部よりも深い位置に達すると、その部分ではCu濃度が低いために過大なビットの発生が抑制されるというメリットを生むことが出来る。また、表層部の深さが浅いほど、ビットの成長がより早期に抑えられることから、本発明においては表層部の深さを1.5μmまでとするのがより好ましい。従って、本発明においてCuは、全ての領域で、0.006~0.03wt%、好ましくは0.01~0.025wt%含まれ、かつ表層部2μm以内（より好ましくは、深さ1.5μm以内）の濃度がそれよりも深い領域の濃度に比べて20ppm以上、好ましくは30ppm以上高い。尚、上記合金組成において、残部はアルミニウム及び不可避不純物である。

【0011】上記のアルミニウム合金板を得るには、例えば下記の方法が採用できる。先ず、所定の合金成分に調整したアルミニウム合金溶湯を常法に従い清浄化処理を施し、鋳造する。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために、フラックス処理、Arガス、Clガス等を使った脱ガス処理や、セラミックチューブフィルタ、セラミックフォームフィルタ、等のいわゆるリジッドメディアフィルタや、アルミナフレーク、アルミナボール等を濾材とするフィルタや、グラスクロスフィルタ等を使ったフィルタリング。あるいは、脱ガスとフィルタリングを組み合わせた処理が行われる。

【0012】次いで、上記溶湯を鋳造する。鋳造方法に関しては、DC鋳造法に代表される、固定鋳型を用いる方法と、連続鋳造法に代表される、駆動鋳型を用いる方法とがあり、何れの方法も可能である。例えばDC鋳造を行った場合、板厚300~800mmの鋳塊が製造できる。その鋳塊は、常法に従い、面削により表層の1~30mm、望ましくは、1~10mmが切削されるが、その切削量により、表層部及びそれよりも深い領域のCu濃度を所定の値に調整できる。その後、必要に応じて、均熱化処理が行われる。均熱化処理を行う場合、金属間化合物が粗大化してしまわないように、450~620℃で1時間以上、48時間以下の熱処理が施される。1時間より短い場合は、均熱化処理の効果が不十分となる。次いで、熱間圧延、冷間圧延を行って、アルミニウム圧延板とする。熱間圧延の開始温度としては、350~500

℃の範囲とする。冷間圧延の、前、または後、またはその途中において中間焼鈍処理を施しても良い。この場合の中間焼鈍条件は、バッチ式焼鈍炉を用いて280℃～600℃で2～20時間、望ましくは、350～500℃で2～10時間加熱する方法や、連続焼鈍炉を用いて400～600℃で360秒以下、望ましくは、450～550℃で120秒以下の加熱処理が採用できる。連続焼鈍炉を使って、10℃/秒以上の昇温速度で加熱すると、結晶組織を細かくすることもできる。

【0013】ここまでの工程により、アルミニウム合金板の表層部のCu濃度を、それよりも深い領域のCu濃度よりも20ppm以上高くすることができる。そして、所定の厚さ、例えば0.1～0.5mmに仕上げられたアルミニウム合金板は、更にローラレベラ、テンションレベラ等の矯正装置によって平面性を改善しても良い。また、板巾を所定の巾に加工するため、スリットラインを通すことも通常行われる。

【0014】このようにして作られたアルミニウム合金板は、次いで平版印刷版用支持体とするために粗面化処理が施される。上述したように、本発明のアルミニウム合金板は電気化学的粗面化処理に適しており、従って、粗面化処理として電気化学的粗面化処理と、機械的粗面化処理及び/または化学的粗面化処理とを適宜組み合わせることが好ましい。電気化学的粗面化処理は、アルミニウム合金板の表面に微細な凹凸を付与することが容易であるため、印刷性の優れた平版印刷版を作るのに適している。この電気化学的粗面化処理は、硝酸または塩酸を主体とする水溶液中で、直流又は交流を用いて行われる。この粗面化により、平均直径約0.5～20μmのクレーターまたはハニカム状のビットをアルミニウム表面に30～100%の面積率で生成することが出来る。ここで設けたビットは、印刷版の非画像部の汚れ難さと耐刷力を向上する作用がある。

【0015】この電気化学的粗面化処理では、十分なビットを表面に設けるために必要なだけの電気量、即ち電流と通電時間との積が電気化学的粗面化処理における重量な条件となる。より少ない電気量で十分なビットを形成できることは、省エネの観点からも望ましい。本発明においては、上述したように表層部とそれより深い領域のCu濃度を規定したことにより、電解条件にかかわらずに均一なビットを形成可能であり、少ない電気量で処理しても十分なビットを形成できる。

【0016】これと組み合わせられる機械的粗面化処理は、アルミニウム合金板表面を、一般的には平均表面粗さ0.35～1.0μmとする目的で行われる。本発明においては、この機械的粗面化処理の諸条件は特に制限されるものではないが、例えば特開平6-135175号公報、特公昭50-40047号公報に記載されている方法に従って行うことができる。また、化学的粗面化処理も特に制限されるものではなく、公知の方法に従う

ことができる。

【0017】上記の粗面化処理に引き続き、通常はアルミニウム合金板の表面の耐磨耗性を高めるために陽極酸化処理が施されるが、本発明においても陽極酸化処理を施すことが好ましい。この陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならば、いかなるものでも使用することができる。一般には硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸、またはそれらの混合液が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質によって変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80wt%、液温は5～70℃、電流密度1～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～300秒の範囲にあれば適当である。

【0018】また、印刷時の汚れ性能を向上するため、電気化学的粗面化処理及び水洗を行った後、アルカリ溶液で軽度のエッチング処理を行ってから水洗しH₂SO₄溶液でデスマットを行った後水洗し、引き続きH₂SO₄溶液中で直流電解を行って陽極酸化皮膜を設けてもよい。更に、必要に応じて、シリケート等による親水化処理を施してもよい。

【0019】以上のようにして本発明の平版印刷版用支持体が得られるが、この支持体はビットが均一に形成されており、ストリークや面質ザラツキ等の面状不良もなく、平版印刷版とした時に良好な画質が得られる。尚、平版印刷版とするには、表面に感光材を塗布・乾燥して感光層を形成すればよい。感光材は特に限定されるものではなく、通常、感光性平版印刷版に用いられているものを使用できる。そして、リスフィルムを用いて画像を焼き付け・現像処理、ガム引き処理を行うことで、印刷機に取り付け可能な印刷版とすることができる。また、高感度な感光層を設けると、レーザを使って画像を直接焼き付けることも出来る。

【0020】

【実施例】Fe:0.3wt%、Si:0.07wt%、Cu:0.015wt%、Ti:0.025wt%を含むAl溶湯を用いて、DC casting法にて鋳塊を作製した。鋳塊の表面は常法に従って面削加工が行われるが、この際、面削する量を変えることで、実施例及び比較例に用いるアルミニウム合金板を作成した。面削以降の工程は、均熱処理、熱間圧延処理、冷間圧延処理、中間焼鈍処理、矯正を適宜行って、0.24mm厚みの板にした。実施例及び比較例に用いたアルミニウム合金板は、それぞれまずNaOH溶液でエッチング処理を行い、水洗後HNO₃溶液でデスマット処理を行い、更に水洗後HNO₃溶液中で、交流電解を行うことで電気化学的粗面化処理を行い、水洗後、電気化学的粗面化処理で生じたスマットを除去するために、H₂SO₄溶液でデスマットを行い、水洗乾燥した上で、SEM(走査型電子顕微鏡)を用いてビットを観察し、その均一性を評価した。なお、

各実施例、比較例について電解粗面化工程で与える電気量は、 50 c/dm^2 、 100 c/dm^2 、 200 c/dm^2 、 300 c/dm^2 の4通りの条件で粗面化処理を行ってビットの生成状態を調べた。各実施例、比較例の一覧及び電気化学的粗面化ビットの均一性の評価結果を表1に示す。なお、表面から各深さ位置での合金組成*

*は、蛍光X線分析装置（理学電子製 RIX3000）と発光分析装置（島津製作所製 PDA-5500）を併用して確認した。

【0021】

【表1】

表 1

	板表面からの深さとCu濃度 (wt%)			電気量 (C/dm ²)			
	0~1 μm	1~2 μm	2~3 μm	50	100	200	300
実施例1	0.017	0.017	0.014	○	○	○	○
実施例2	0.010	0.010	0.008	○	○	○	○
実施例3	0.025	0.025	0.020	○	○	○	○
実施例4	0.008	0.008	0.006	△	△	△	△
比較例1	0.017	0.017	0.017	○	○	△×	×
比較例2	0.010	0.010	0.010	○	○	△×	×
比較例3	0.040	0.040	0.035	×	×	×	×

○ : 均一で丸いビットが生成
 △ : やや不均一だが許容内
 △× : 不均一で許容下限割れ
 × : 非常に不均一

【0022】表1に示すように、本発明にかかる実施例では、電気化学的粗面化処理の電気量によらず極めて均一なビットを生成することができる。これに対して、Cu含有量が本発明の範囲内であっても、表層部とそれより深い領域とでCu濃度が変わらない比較例1及び比較例2では、電気量が大きくなるに従ってビットが不均一になっている。また、表層部とそれより深い領域とのCu濃度差が20ppm以上であっても（50ppm）、Cu含有量が本発明の範囲を越える比較例3では、全ての電気量でビットが不均一になっている。

【0023】以上の実施例では、粗面化処理として、電

気化学的粗面化処理のみを行った例を示したが、本発明は上記の例には限定されず、例えば機械的粗面化処理や化学的粗面化処理を電気化学的粗面化処理と組み合わせても同様な効果が得られることは言うまでもない。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、合金組成とともに、表層部とそれより深い領域におけるCu濃度の差を特定したことにより、電気化学的粗面化処理における電解条件によらず常に均一なビットが形成され、印刷性能に優れた平版印刷版用支持体が得られる。